

Abstract attached

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-239040

(P2000-239040A)

(43) 公開日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 3 C 3/06		C 0 3 C 3/06	
C 0 3 B 20/00		C 0 3 B 20/00	F
G 0 2 B 1/00		G 0 2 B 1/00	

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-371654

(22) 出願日 平成11年12月27日(1999.12.27)

(31) 優先権主張番号 特願平10-376889

(32) 優先日 平成10年12月26日(1998.12.26)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000190138

信越石英株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目22番2号

(71) 出願人 597114926

株式会社半導体先端テクノロジーズ

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地

(72) 発明者 大橋 宜夫

福島県郡山市田村町金屋字川久保88番地

信越石英株式会社石英技術研究所内

(74) 代理人 100083024

弁理士 高橋 昌久 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 F<sub>2</sub>エキシマレーザー光学部材用石英ガラス材料及び光学部材

(57) 【要約】

【課題】 F<sub>2</sub>エキシマレーザーの発振波長での光透過率が高く、F<sub>2</sub>エキシマレーザー照射に対する耐レーザー性が高い光学部材用石英ガラス材料及び光学部材の提供。

【解決手段】 光学部材用石英ガラス材料及び光学部材であって、OH基濃度が5ppm以下、フッ素を0.1~2mol%含有し、水素濃度を $5 \times 10^{16}$ 分子/cm<sup>3</sup>以下とし、好ましくは更に屈折率の最大値と最小値の差 $\Delta n$ が $2 \times 10^{-5}$ 以下としたことを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 OH基濃度が5ppm以下、フッ素濃度が0.1~2mol%、水素濃度が $5 \times 10^{16}$ 分子/cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とするF<sub>2</sub>エキシマレーザー光学部材用合成石英ガラス材料及び光学部材。

【請求項2】 F<sub>2</sub>エキシマレーザー発振波長である157nmにおける内部透過率が70%以上であることを特徴とする請求項1記載のF<sub>2</sub>エキシマレーザー光学部材用合成石英ガラス材料及び光学部材。

【請求項3】 163nmにおける内部透過率が90%以上であることを特徴とする請求項1、2に記載のF<sub>2</sub>エキシマレーザー光学部材用合成石英ガラス材料及び光学部材。

【請求項4】 F<sub>2</sub>エキシマレーザーをパルス当たりのエネルギー密度10mJ/cm<sup>2</sup>で $3 \times 10^5$ パルス照射後の波長157nmにおける透過率低下が10mm当たり5%以下であることを特徴とする請求項1乃至3記載のF<sub>2</sub>エキシマレーザー光学部材用合成石英ガラス材料及び光学部材。

【請求項5】 屈折率の最大値と最小値の差 $\Delta n$ が $2 \times 10^{-5}$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至4記載のF<sub>2</sub>エキシマレーザー光学部材用合成石英ガラス材料及び光学部材。

【請求項6】 波長633nmで測定したときの複屈折量が0.5nm/cm以下であることを特徴とする請求項1乃至5記載の記載のF<sub>2</sub>エキシマレーザー光学部材用合成石英ガラス材料及び光学部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レンズ、ウインドウ、フィルター、ビームスプリッター、フォトマスク等のF<sub>2</sub>エキシマレーザーに使用することができるF<sub>2</sub>エキシマレーザー光学部材用合成石英ガラス材料及び光学部材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、光を用いてマスク上のパターンをウエーハ上に転写する光リソグラフィ技術は電子線やX線を用いる他の技術に比較してコスト面で優れていることから集積回路を製造するための露光装置として広く用いられている。

【0003】近年、LSIの微細化、集積化に伴い、光源である光の短波長化が進められており、従来は、線幅0.5~0.4 $\mu$ mのパターン形成を可能にする波長365nmのi線や、線幅0.25~0.35 $\mu$ mのパターン形成を可能にする波長248nmのKrFエキシマレーザーを用いた露光装置が実用的に使われてきた。そして最近では、線幅0.13~0.20 $\mu$ mのパターン形成を可能にする波長193nmのArFエキシマレーザーを用いた露光装置も開発され始めている。

【0004】さらに、ArFの次世代のリソグラフィ技

術として、電子ビーム直描技術、X線等倍露光技術、F<sub>2</sub>エキシマレーザー露光技術等が検討されており、この中で電子ビーム直描技術はそのスループットに、X線等倍露光技術にはマスク作製にクリティカルな課題があり、F<sub>2</sub>レーザー露光技術はArF露光技術の延長にある点で次世代の露光技術として最も注目されている。

【0005】従来のKrF、ArF等のエキシマレーザー用の光学材料としては、透過率、耐レーザー性、均質性等の観点から石英ガラス、特に高純度の合成石英ガラスが用いられている。KrF、ArFの波長領域では石英ガラスは高い光透過性を示し、耐レーザー性は製造条件の最適化によって高められ、エキシマレーザー用の光学材料、特に投影レンズとしても使用可能なものが得られている。

【0006】しかしながら、F<sub>2</sub>エキシマレーザー用の光学材料としては、その発振波長が157nmとArFよりもさらに短いため、KrF、ArF用の従来の合成石英ガラスでは、十分な透過率が得られず使用できなかった。このため使用できる光学材料は螢石しかなく、装置設計上の大きな制約となっていた。

【0007】一方、石英ガラスの157nmに対する透過率の向上にはフッ素を石英ガラスの中にドーブすることで大幅に改善されることが知られている。特開平4-195101号には石英ガラスにフッ素をドーブすることにより、155~400nmの波長域において欠陥吸収を軽減もしくは失わせ、かつ高エネルギー紫外線を長期にわたって照射しても欠陥を起こさなくする方法が示されている。

【0008】また特開平8-67530号には石英ガラスにフッ素を1mol%以上およびOH基濃度10ppm以上ドーブすることでArFエキシマレーザーに対する安定性を向上せしめる技術が開示されているが、同公報には同時にF<sub>2</sub>エキシマレーザー波長領域である157nm付近の紫外線透過率が大幅に改善されている事が示されている。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】確かに、石英ガラスにフッ素を含有させる事でArFエキシマレーザーに対する光学的な安定性は増加するが、照射する紫外線レーザーをより短波長のF<sub>2</sub>エキシマレーザーにした場合には、それだけではエキシマレーザーの照射に伴い欠陥の生成が十分に抑制されない事が判った。

【0010】本発明の発明者は、特に照射する紫外線をF<sub>2</sub>エキシマレーザーにした場合、F<sub>2</sub>エキシマレーザー照射時の石英ガラスの物性とダメージ挙動を検討した結果、F<sub>2</sub>エキシマレーザー用石英ガラスとしてふさわしいガラス特性を見出して本発明に至ったものである。

【0011】即ち、本発明は、F<sub>2</sub>エキシマレーザーの発振波長である157nmでの光透過率が高く、F<sub>2</sub>エキシマレーザー照射に対する耐レーザー性が高いF<sub>2</sub>エ

キシマレーザ用光学石英ガラスを提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、 $F_2$  エキシマレーザ用の光学石英ガラスに関し、OH基濃度が5ppm以下、フッ素を0.1~2mol%含有し、水素濃度を $5 \times 10^{16}$  分子/cm<sup>3</sup> 以下としたことを特徴とする。

【0013】石英ガラス中には、酸素過剰型の欠陥であるパーオキシリンケージ(Si-O-O-Si)や溶存酸素分子、酸素欠乏欠陥であるSi-Si結合や酸素空孔(Si...Si)、その他OH基、H<sub>2</sub>O等が存在し、これらの影響で $F_2$  エキシマレーザの発振波長である157nmという短波長領域では透過率が低下するが、フッ素をドーピングさせることにより、石英ガラス中の構造欠陥を終端することでArFエキシマレーザなどの高エネルギー紫外線レーザに対する安定性を向上させ、157nmの透過率が向上する。

【0014】しかしながら、そのような石英ガラスにおいても $F_2$  エキシマレーザ照射によってE' センター(イププライムセンター)が誘起され、このE' センター生成による光吸収は紫外吸収端にまで影響し、157nmの光透過率をも低下させ、ひいては $F_2$  エキシマレーザ照射に対するレーザ耐性を低下させる原因となることが確認された。このE' センターの生成抑制にはフッ素を適切な濃度ドーピングすると同時に7.6eV(163nm)に吸収を有する酸素欠乏欠陥を十分に低減する必要があることが判明した。

【0015】本発明は広範なフッ素濃度についてその影響を検討した結果であって、フッ素の含有量を0.1mol%~2mol%としたことが特徴である。含有させるフッ素量が、0.1mol%未満ではそれらの効果が十分でなく、また2mol%を超える量をドーピングした場合酸素欠乏欠陥を誘起しやすいので、0.1~2mol%の範囲が好適で、0.7mol%から1.5mol%の範囲が特に望ましいからである。

【0016】なお、フッ素濃度の表示には当業者間でmol%表示と重量%表示の2通りでなされているが、これらの関係は以下の式で与えられ相互の比較をすることができる。

$MOL\% = 0.32 \times 重量\%$

【0017】一方、OH基は従来ArFエキシマレーザに対する安定性を増すと考えられてきたが、限度を超えたOH基が存在すると、 $F_2$  エキシマレーザ照射によってNBOHC(Non-Bridged Oxygen Hole Center)が生成するので、 $F_2$  エキシマレーザ照射による欠陥生成の原因となることが考えられた。

【0018】そこで本発明の更なる特徴は、OH基濃度の限界を5ppm以下としたことである。実際にOH基を10ppm以上含有する石英ガラスに $F_2$  エキシマ

レーザを照射した場合、215nm吸収ピークのE' センターの生成と同時に強烈な260nm吸収ピークのNBOHCの生成が確認された。それと同時にOH基の3680cm<sup>-1</sup>における赤外吸収ピークは約26cm<sup>-1</sup>低波数側にシフトし、そのピーク強度も約6%減少した。

【0019】これは、従来のKrF、ArF照射の時には見られなかった現象であり、従来のKrF(5.0eV)、ArF(6.4eV)程度のエネルギーではほとんど影響を受けなかったのが、 $F_2$ (7.9eV)の高エネルギー線によって、Si-OHのO-H間の結合が影響を受け、NBOHCが生成したためと考えられる。従って、OH基濃度は5ppm以下、好ましくは1ppm以下がよい。

【0020】本発明は前記したごとく、本発明の石英ガラス材料及び光学部材中の水素濃度が $5 \times 10^{16}$  分子/cm<sup>3</sup> 以下であることである。一般に水素分子は石英ガラスのエキシマレーザ耐久性を向上させることが知られている。特許第2134624号、特許1898031号、特許2140768号には石英ガラスに水素を $5 \times 10^{16}$  分子/cm<sup>3</sup> 以上含有させることでKrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザに対する耐久性を向上する技術が示されているし、 $F_2$  エキシマレーザに関しては特開平8-75901号、特開平10-6521号においてもフッ素と水素分子を同じに石英ガラス中に含有せしめることにより石英ガラスの $F_2$  に対する耐久性が向上している旨の記載がある。しかし発明者等はOH基が5ppm以下、F濃度が0.1~2mol%の範囲の石英ガラスにおいては、水素分子はむしろ $F_2$  エキシマレーザに対する耐久性を低下させることを見出し、本発明に至った。

【0021】また、本発明の有効な手段として、 $F_2$  エキシマレーザ発振波長である157nmにおける内部透過率が70%以上有するように構成するを特徴とする。

【0022】これは、フッ素濃度、OH基濃度、酸素欠乏欠陥の抑制を適正に行うことが必要であり、吸収端を長波長側にシフトさせる効果がある金属不純物を極力低減させることで得ることができる。このような透過率を達成するには、遷移金属類としてCu、Ni、Ti、Cr、Feの総和が30ppb以下、アルカリ金属は総量50ppb以下、アルカリ土類金属不純物の総量が80ppb以下に低減することが必要である。

【0023】さらに溶存ガスの影響を大きく受けるために、酸素ガス、オゾンガスがシリカ中に存在すると紫外領域の吸収の原因となり、吸収端を長波長側にシフトさせると同時にNBOHCの生成の重要な原因となる。よって、157nmの透過率はレーザに対する安定性に対してはそれ自体が重要な尺度であり、これが内部透過率として70%以上、好ましくは80%以上である事が必要である。

【0024】さらに、本発明の有効な手段として、163nmにおける内部透過率を90%以上に構成することとを特徴とする。酸素欠損欠陥は163nmにもエキシマレーザー照射により容易にE'センターを形成するが、表1に示すように、この波長における内部透過率が90%以上であれば実質的に問題がないことがわかった。

【0025】更に、本発明の有効な手段として、F<sub>2</sub>エキシマレーザーをパルス当たりのエネルギー密度10mJ/cm<sup>2</sup>で3×10<sup>5</sup>パルス照射後の波長157nmにおける透過率低下が10mm当たり5%以下であるように構成することとを特徴とする。

【0026】光学材料として実用的な安定性を保証するためには、本発明のF<sub>2</sub>エキシマレーザー透過用光学石英ガラスは、F<sub>2</sub>エキシマレーザーを10mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギー密度で3×10<sup>5</sup>パルス照射後の波長157nmにおける透過率低下が厚さ10mmあたり5%以下であることが必要である。これは実際の使用における透過エネルギーが0.1mJ/cm<sup>2</sup>であると想定した場合、3×10<sup>7</sup>パルス～3×10<sup>9</sup>パルスの間の透過率低下に相当し、交換可能な光学部品としては満足できる耐久性を保証するためである。

【0027】更に、本発明は本発明の石英ガラス材料内、若しくはそれによる作成される光学部材内における屈折率の分布の均一性において、最小値と最大値の差Δnが2×10<sup>-5</sup>以下であることを特徴とする。これは、本発明の目的用途に適う光学部材である以上、備えることが好ましい要件である。

【0028】また、波長633nmで測定したときの複屈折量が0.5nm/cm以下で構成することも本発明の有効な手段である。精密な複屈折測定は、He/Neレーザー(波長633nm)を用いたエリプソメーター等を用いて複屈折による偏光の光路差であるリタデーション(Δnd)を測定し、例えば、厚さ5cmの試料でリタデーションが10nmと計測された場合は、複屈折量はリタデーションを厚さで割って2nm/cmと計算される。

【0029】このような場合、10nmのリタデーションは測定波長である633nmとの関係から10/633=0.0158λとなり、使用波長が157nmの場合には0.063λと4倍以上になり、問題が生じる範囲となる。また光弾性定数が波長依存性があるために、633nmで計測される複屈折量が157nmの光に対してはより大きな複屈折を与える事になる。この意味でF<sub>2</sub>エキシマレーザー用光学材料は633nmの波長に対する複屈折量としては従来の1/4の0.5nm/cm以下である事が重要である。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の好適な実施形態を例示的に詳しく説明する。但しこの実施

形態に記載されている構成部品の寸法、材質、形状、その相対的配置等は特に特定の記載がないかぎり、この発明の範囲をそれに限定する趣旨ではなく、単なる説明例にすぎない。

【0031】以下の比較例及び実施例に記載の石英ガラス中のF含有量はレーザーラマン分光法により測定される。(J. Material Sci. 28(1993)2738-2744)

本発明にいう内部透過率Tは、厚さ10mmあたりの内部透過率を指し、厚さ10mmあたりの試料の見掛け透過率D及び理論透過率T<sub>0</sub>を用いて算出される。即ち、R:反射率及びn:屈折率とすると、

$$R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2 \quad \dots (1)$$

$$T_0 = (1 - R)^2 \quad \dots (2)$$

$$T = D / T_0 \quad \dots (3)$$

で求められる。

【0032】Fを含む石英ガラスの屈折率はF濃度により屈折率が変わるために、内部透過率の算出にはその都度屈折率を測定する必要があるが、157nm領域の屈折率の正確な測定は非常に困難である。このため本発明においてはF濃度が0.1mol%～2.0mol%の範囲にある石英ガラスの屈折率を、それぞれ1.689～1.677の範囲とし、これを用いて内部透過率の計算を行った。実際上は厚さ10mmの試料を非常に精密に研磨し、この見掛け透過率が61.1%以上、好ましくは69.8%以上であれば良い。

【0033】さらに、本発明の目的に適う光学部材として使用するには複屈折が重要な要素である。一般に、精密な複屈折測定はHe/Neレーザー(波長633nm)を用いたエリプソメーター等を用いてリタデーション(Δnd)が計測される。そして、複屈折量SはS = (Δnd) / 試料の厚さ... (4)

で計算される。リタデーション(Δnd)とは複屈折による偏光の光路差であるが、厚さ5cmの試料でリタデーションが10nmと計測された場合は、複屈折量Sはリタデーションを厚さで割って2nm/cmと計算される。

【0034】このような場合、10nmのリタデーションは測定波長である633nmとの関係から10/633=0.0158λとなり、光学的にはあまり問題の無い量であるが、使用波長が157nmの場合には0.063λと4倍以上になり、問題が生じる範囲となる。また光弾性定数が波長依存性があるために、633nmで計測される複屈折量が157nmの光に対してはより大きな複屈折を与える事があり、問題が深刻化する。この意味でF<sub>2</sub>エキシマレーザー用光学材料は633nmの波長に対する複屈折量としては従来の1/4の0.5nm/cm以下である事が重要である。このような低い複屈折量を達成するにはアニール工程における徐冷点(1150℃)からの冷却速度を5℃/時間以下に設定し、なおかつ徐冷の終点温度を600℃以下に設定する必要

がある。

【0035】[実施例1] 高純度 $\text{SiCl}_4$ を酸水素火炎加水分解して生成するシリカ微粒子を回転する基体上に堆積し、白色不透明のスート体に形成した。得られたスート体の重量は2kg、嵩密度は $0.25\text{g/cm}^3$ であった。それを電気炉にて $1000 \times 5$ 時間、塩素と酸素（混合体積比 $\text{Cl}_2/\text{O}_2 = 20/80$ ）の混合雰囲気下で処理した後、 $\text{SiF}_4$ とHe（混合体積比 $\text{SiF}_4/\text{He} = 5/95$ ）の混合雰囲気下で、 $1100^\circ\text{C} \times 15$ 時間熱処理し、引き続きHeガス1atmの雰

囲気中を、最高温度 $1460^\circ\text{C}$ に設定し炉内をゆっくりと引き上げて透明ガラス化して石英ガラスインゴットを製造した。

【0036】さらにこの石英ガラスインゴットを電気炉内でアニール処理を行った。アニール処理は石英ガラスインゴットから切り出した石英ガラス円盤を $1150^\circ\text{C}$ に20時間保持した後冷却速度 $1^\circ\text{C}/\text{時間}$ で $550^\circ\text{C}$ までゆっくりと冷却した。またアニール中の酸素の混入を防ぐ目的で雰囲気は窒素の大気圧雰囲気にし、また金属不純物の混入を防止する目的で合成石英のチャンバーに入れた。この合成石英ガラスで作られたチャンバーにはしばしば水素分子を含有していることがあるために、アニール中にチャンバーからの水素分子の拡散を防ぐ目的で、アニールに先立ち $800^\circ\text{C}$ 以上の温度で10\*

\*時間程度の空焼きを行ない、チャンバーに含有されている水素分子を外部拡散させたものを使用した。得られた石英ガラスの $\text{F}_2$ レーザー照射前後での波長 $\lambda$ に対する見掛け透過率 $D$ を測定し、見掛け透過率 $D$ を縦軸、波長 $\lambda$ を横軸としてその関係を図1及び図3のごとくプロットした。また、吸光度を縦軸に、光エネルギー(eV)を横軸にとり、その関係を図2のごとくプロットした。

【0037】なお、 $\text{F}_2$ エキシマレーザー照射は、パルス当たりエネルギー密度 $8\text{mJ/cm}^2$ で $3.5 \times 10^5$ ショットを $400\text{Hz}$ の繰り返し周波数で光路を窒素で置換して行った。さらに試料の透過率測定は $\phi 30\text{mm} \times 10\text{mm}$ の試料両面を高精度光学研磨で仕上げ（表面粗さRMSで $3\text{\AA}$ 以下）、日本分光製真空紫外分光光度計を用い測定チャンバー内を真空にした後、He置換して測定した。

【0038】そして、前記(3)式及び(4)式を用い、得られた石英ガラスの $163\text{nm}$ の内部透過率、 $\text{F}_2$ レーザー照射前後での $157\text{nm}$ の内部透過率、 $633\text{nm}$ で測定した複屈折率 $S$ 、OH基含有量、及びレーザーラマン分光光度法で測定したF含有量に関するデータを表1に示す。更にレーザーラマン分光光度法で測定したH2含有量に関するデータを表3に示す。

【0039】

【表1】

番号	OH基 含有量 ppm	F 含有量 mol/cm <sup>3</sup>	163nm 内部透 過率 %	レーザ ー照射 前 157nm 内部透 過率 %	レーザ ー照射 後 157nm 内部透 過率 %	633nm 複屈折率 nm/cm
実施例1	<1	1.0	92	89	89	<0.5
実施例2	<1	0.2	94	87	84	<0.5
比較例1	<1	0	67	25	1	—
比較例2	80	0	68	26	19	—
比較例3	<1	1.0	70	74	29	<0.5

【0040】[実施例2] 実施例1の熱処理時の $\text{SiF}_4$ とHeの混合比を（混合体積比 $\text{SiF}_4/\text{He} = 1/99$ ）にする以外は同様の条件で石英ガラスインゴットを製造するとともに、石英ガラスインゴットから切り出した石英ガラス円盤を熱処理した。そして、前記(3)式及び(4)式を用い、得られた石英ガラスの $163\text{nm}$ の内部透過率、 $\text{F}_2$ レーザー照射前後での $157\text{nm}$ の内部透過率、 $633\text{nm}$ で測定した複屈折率 $S$ 、OH基含有量、及びF含有量に関するデータを表1に示す。

【0041】[比較例1] 高純度 $\text{SiCl}_4$ を酸水素火炎加水分解して白色不透明のスート体に形成し、それを電気炉にて $1000 \times 5$ 時間、塩素と酸素（混合体積比 $\text{Cl}_2/\text{O}_2 = 20/80$ ）の混合雰囲気下で処理した※50

※後、温度を上げて $1100^\circ\text{C} \times 15$ 時間熱処理し、引き続きHe1atmの雰囲気中を、最高温度 $1480^\circ\text{C}$ に設定し炉内をゆっくりと引き上げて透明ガラス化して石英ガラスインゴットを製造した。得られた石英ガラスの $\text{F}_2$ レーザー照射前後での波長 $\lambda$ に対する見掛け透過率 $D$ を測定し、見掛け透過率 $D$ を縦軸、波長 $\lambda$ を横軸としてその関係を図1のごとくプロットした。また、吸光度を縦軸に、光エネルギー(eV)を横軸にとり、その関係を図2のごとくプロットした。そして、前記(3)式及び(4)式を用い、得られた石英ガラスの $163\text{nm}$ の内部透過率、 $\text{F}_2$ レーザー照射前後での $157\text{nm}$ の内部透過率、 $633\text{nm}$ で測定した複屈折率 $S$ 、OH基含有量、及びF含有量に関するデータを表1に示す。

【0042】[比較例2]高純度SiCl<sub>4</sub>を酸水素火炎加水分解して白色不透明のスト体に形成し、それを電気炉にて真空雰囲気下1480℃で透明ガラス化して石英ガラスインゴットを製造した。得られた石英ガラスのF<sub>2</sub>レーザー照射前後での波長λに対する見掛け透過率Dを測定し、見掛け透過率Dを縦軸、波長λを横軸としてその関係を図1のごとくプロットした。また、吸光度を縦軸に、光エネルギー(eV)を横軸にとり、その関係を図2のごとくプロットした。そして、前記(3)式及び(4)式を用い、得られた石英ガラスの163nmの内部透過率、F<sub>2</sub>レーザー照射前後での157nmの内部透過率、633nmで測定した複屈折量S、OH基含有量、及びF含有量に関するデータを表1に示す。

【0043】[比較例3]実施例1で得られた石英ガラス体を純度96%のアルミナ製の炉材を有する電気炉中で合成石英ガラスのチャンバーを使用せずに、そのまま実施例1と同じ条件でアニール処理を行った。そして、前記(3)式及び(4)式を用い、得られた石英ガラスの163nmの内部透過率、F<sub>2</sub>レーザー照射前後での157nmの内部透過率、633nmで測定した複屈折量S、OH基含有量、及びF含有量に関するデータを表1に示す。

【0044】[比較例4]実施例1で得られた石英ガラス\*

番号	アルカリ金属 総量 ppb	アルカリ土類金属 総量 ppb	金属5元素 総量 ppb
実施例1	15	30	20
比較例3	45	80	66

【0049】

※ ※【表3】

番号	OH基 含有量 ppm	F含有量 mol/cm <sup>3</sup>	Na含有量 分子/cm <sup>3</sup>	163nm内 部透過率 %	レーザー 照射前 157nm内 部透過率 %	レーザー 照射後 157nm内 部透過率 %	633nm複 屈折量 nm/cm
実施例1	<1	1.0	<5×10 <sup>16</sup>	92	89	89	<0.5
比較例4	<1	1.0	1×10 <sup>17</sup>	90	88	80	<0.5

【0050】以上のデータからF<sub>2</sub>エキシマレーザー照射後において、実施例1は見掛け透過率が低下しないが、比較例1および2は見掛け透過率が大きく低下することがわかる。そして、OH基濃度が1ppm以下、フッ素濃度が1.0mol%において、波長163nmの内部透過率が92%、レーザー照射前後の波長157nmの内部透過率が89%と高く、また、波長633nmで測定したときの複屈折量が0.5nm/cm以下であり、従来の1/4以下であることが理解される。

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、石英ガラス中のOH基濃度を5ppm以下、フッ素濃度を0.1~2mol%、157nmの内部透過率を70%以上と規定するこ

\* スインゴットから切り出した石英ガラス円盤を電気炉内で実施例1と同様に石英ガラス製のチャンバーに入れアニールを行なった。アニールは窒素の大気雰囲気中で1150℃に20時間保持した後、冷却速度1℃/時間で550℃に維持して、窒素と水素の1:1の混合ガスを導入し20時間熱処理を行なった。熱処理後炉の通電を停止し自然冷却した。

【0045】得られた石英ガラスのF<sub>2</sub>レーザー照射前後での波長λに対する見掛け透過率Dを測定し、見掛け透過率Dを縦軸、波長λを横軸としてその関係を図3のごとくプロットした。

【0046】そして、前記(3)式及び(4)式を用い、得られた石英ガラスの163nmの内部透過率、F<sub>2</sub>レーザー照射前後での157nmの内部透過率、633nmで測定した水素分子含有量、及びF含有量に関するデータを表3に示す。

【0047】尚、表2に実施例1と比較例3とのICPマスマススペクトル法による石英ガラスの分析結果を示す。表中の金属5元素の総和はCu、Ni、Ti、Cr、Feの総和をさす。

【0048】

【表2】

★とにより、F<sub>2</sub>エキシマレーザーの発振波長である157nmでの光透過率が高く、F<sub>2</sub>エキシマレーザー照射に対する耐レーザー性が高いF<sub>2</sub>エキシマレーザー透過用光学石英ガラスが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1、比較例1、2のサンプルのF<sub>2</sub>エキシマレーザー照射前後の真空紫外スペクトルチャートである。

【図2】実施例1、比較例1、2のサンプルのF<sub>2</sub>エキシマレーザー照射前後の真空紫外の吸収バンド(差スペクトル)である。

【図3】実施例1、比較例4のサンプルのF<sub>2</sub>エキシマレーザー照射後の真空紫外スペクトルチャートであ

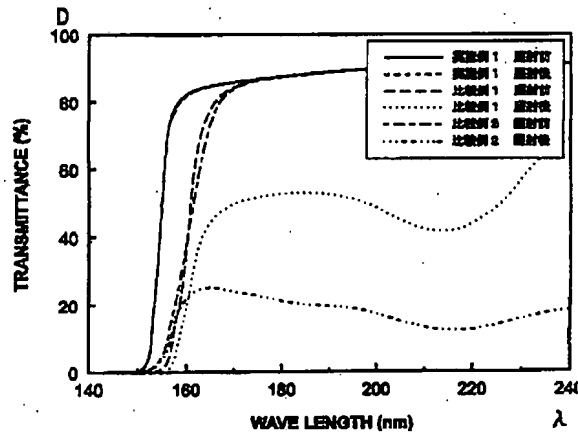
る。

【符号の説明】

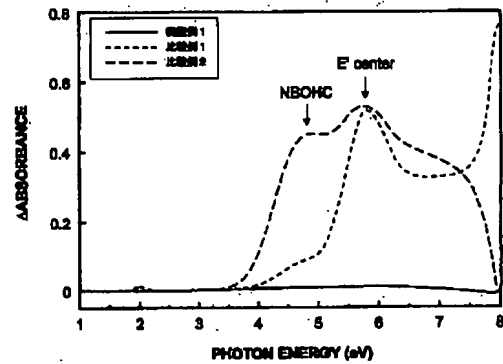
T 内部透過率  
D 見掛け透過率

R 反射率  
n 屈折率  
 $\lambda$  波長

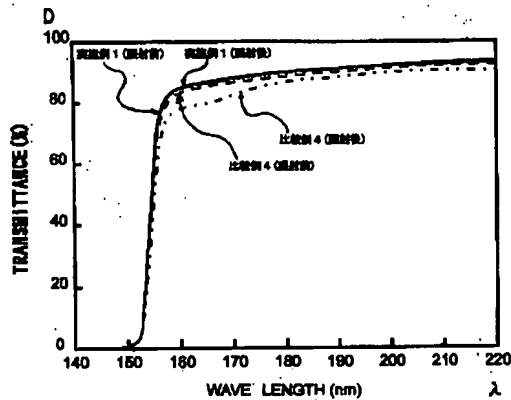
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成12年1月18日(2000. 1. 18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】 実施例1、比較例1、2のサンプルのF<sub>2</sub> エキシマレーザー照射後の真空紫外の吸収バンド(差スペ

クトル)である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】 実施例1、比較例4のサンプルのF<sub>2</sub> エキシマレーザー照射前後の真空紫外スペクトルチャートである。

## フロントページの続き

(72)発明者 藤ノ木 朗  
福島県郡山市田村町金屋字川久保88番地  
信越石英株式会社石英技術研究所内  
(72)発明者 西村 裕幸  
福島県郡山市田村町金屋字川久保88番地  
信越石英株式会社石英技術研究所内

(72)発明者 細野 秀雄  
神奈川県大和市下鶴間2784-2-212  
(72)発明者 小川 透  
神奈川県横浜市戸塚区吉田町292 株式会  
社半導体先端テクノロジーズ内



[First Hit](#)      [Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

## End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

Jun 2, 2005

DERWENT-ACC-NO: 2000-631913  
DERWENT-WEEK: 200537  
COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Quartz glass for F2 excimer laser optical unit, consists of predetermined amounts of hydroxyl, hydrogen and fluorine groups

INVENTOR: FUJINOKI, A ; HOSONO, H ; NISHIMURA, H ; OGAWA, T ; OHASHI, N

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
HANDOTAI SENTAN TECHNOLOGIES KK	HANDN
SHINETSU SEKIEI KK	SHINN

PRIORITY-DATA: 1998JP-0376889 (December 26, 1998)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 3654500 B2</a>	June 2, 2005		011	C03C003/06
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 2000239040 A</a>	September 5, 2000		008	C03C003/06

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 3654500B2	December 27, 1999	1999JP-0371654	
JP 3654500B2		JP2000239040	Previous Publ.
JP2000239040A	December 27, 1999	1999JP-0371654	

INT-CL (IPC): C03B 8/04; C03B 20/00; C03C 3/06; G02B 1/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000239040A  
BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A quartz glass comprises 5 ppm or less of hydroxyl group, 0.1-2 mol.% of hydrogen and 5 multiply 10<sup>16</sup> mol/cm<sup>3</sup> of fluorine.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for optical unit.

USE - For F2 excimer laser optical members such as lens, window, filter, beam splitter, photo mask.

ADVANTAGE - The optical member has high light transmittance in the oscillation

wavelength of F2 excimer laser. The optical quartz glass for excimer laser permeation is provided.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: QUARTZ GLASS EXCIMER LASER OPTICAL UNIT CONSIST PREDETERMINED AMOUNT  
HYDROXYL HYDROGEN FLUORINE GROUP

DERWENT-CLASS: L01 L03 P81 V08

CPI-CODES: L01-A05; L01-L05; L03-F02; L03-G02;

EPI-CODES: V08-A01A; V08-A04B;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-190430

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2000-468263

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)